

POLYESTER FILM

Patent number: JP60240434
Publication date: 1985-11-29
Inventor: HATADA KENJI; others: 02
Applicant: TORAY KK
Classification:
- international: B29C55/12; C08J7/00
- european:
Application number: JP19840096356 19840516
Priority number(s):

Abstract of JP60240434

PURPOSE:To obtain polyester film having excellent adhesiveness and almost no aging change by applying special treatment to polyester sheets.

CONSTITUTION:Sheets formed in polyester copolymer are treated with low temperature plasma. On the surface of the treated sheet, more than 30 oxygen atoms exist against a single carbon atoms of the ester group according to measurements by ESCA analysis. When this treated sheet is later elongated or elongated and thermally treated into film, the number of oxygen atoms is reduced to the range of 2.2 to 3.0 pieces, but the adhesiveness of film is significantly enhanced. Also almost no aging change of the film is recognized. Thus the surface itself of the film becomes a thin reformed layer. This reformed layer of the film can be provided on one side, both sides or any part of the film excepting edges on film surface according to usage.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-240434

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月29日

B 29 C 55/12
C 08 J 7/00
// B 32 B 15/08
27/36
G 11 B 5/704
B 29 K 67:00

CFD

7425-4F
7446-4F
2121-4F
6762-4F
7350-5D
4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステルフィルム

⑯ 特 願 昭59-96356

⑰ 出 願 昭59(1984)5月16日

⑱ 発 明 者 畑 田 研 司 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
⑱ 発 明 者 河 上 憲 市 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
⑱ 発 明 者 小 林 弘 明 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1. 発明の名称 ポリエステルフィルム

2. 特許請求の範囲

(1) ポリエステル重合体より形成されたフィルムであつて、該フィルムは表面の一部または全面に改質層を有し、かつ該改質層が、BSCA法による測定値として、エステル基の炭素原子1個に対し2.2個以上、3.0個以下の酸素原子を有することを特徴とするポリエステルフィルム。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は接着性、滑り性あるいは耐ブロッキング性に優れ、かつ通常又は高温高湿雰囲気下での貯蔵などによる接着性の低下が極めて小さいポリエステルフィルムに関するものである。

〔従来技術〕

ポリエステルフィルムは透明性、強靱性、寸法安定性などに優れているため、磁気テープ、印写材料、包装用途などに広く使われているが、磁気テープ、印写材料などに使われる各種バインダー

および印刷インキに対する接着性に乏しいことが大きな欠点とされていた。

この欠点を改良するため、従来種々の方法が提案・検討されているが、いずれも問題があり、未だ満足すべき接着性を有するポリエステルフィルムは開発されていない。

例えば、

(1) 特公昭31-9411に見られるようにポリオレフィンフィルム表面を大気中でコロナ放電処理し、接着性を改良する方法は良く知られているが、ポリエステルフィルムでは接着性の改良は望めない。

(2) 特開昭53-129262に提案されているようにフィルム表面を低温プラズマ処理する方法は、接着性の改良効果が著しく、優れた改良方法と言えるが、経日的な性能低下が認められ、満足すべき改良方法とはいえない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、ポリエステルフィルムの優れた特性を犠牲にすることなく、接着性に優れ、か

つ経日的変化の少ないポリエステルフィルムを、工業的規模でかつ安価に提供することにある。
(問題点を解決するための手段)

本発明は、ポリエステル重合体より形成されたフィルムであつて、該フィルムは表面の一部または全面に改質層を有し、かつ該改質層が、E S C A法による測定値として、エステル基の炭素原子1個に対し、2.2個以上、3.0個以下の酸素原子を有することを特徴とするポリエステルフィルムである。

本発明でいうポリエステル重合体とは芳香族ジカルボン酸を主たる酸成分とし、アルキレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステル重合体で、具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、アンスラセンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸を酸成分とし、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキシレングリコールなどのアルキレングリコール

よつて試料化合物中の原子から叩き出された光電子のエネルギースペクトルから試料の表面近傍の元素の種類および化学結合状態を分析する方法である。この方法では炭化水素系高分子物中の上記光電子の透過能が小さいため、該高分子の分析は該高分子基材の表面から10nm以内特に極表面部の情報が相対的に強く得られる特徴を有している。

前記エステル基の炭素原子1個に対し、酸素原子が2.2個未満では、接着性の改善効果はほとんど見られない。また3.0個を超すと接着性の改良効果は著しいが、経日的な接着力の低下が見られる。特に酸素原子が2.2個以上2.5個以下の場合には接着性の改追効果が著しく、かつ接着力の経日的低下もほとんど見られず、より好ましい範囲である。なお該フィルムの改質層以外のフィルム層は、E S C A法による測定値がエステル基の炭素原子1個に対し、酸素原子2.0から2.1個の範囲内にある。

このような本発明のポリエステルフィルムを製

特開昭60-240434(2)

をグリコール成分とするポリエステル重合体をさす。なかでもテレフタル酸とエチレングリコールからなる^{ひる}ポリエステルテレフタレート重合体が特に望ましいポリエステル重合体である。

本発明でいうフィルムとは前記ポリエステル重合体を溶解、押出してシート化し、次いで縦方向および横方向に各々少なくとも一回以上延伸を施し、好ましくはその後熱処理を施してできた薄様なポリエステル重合体フィルムをさす。なおポリエステル重合体をフィルム化する方法、条件などは特に限定されるものではなく、通常、ポリエステル重合体をフィルム化するに適した方法が好ましく選定できる。

本発明のフィルムの特徴はフィルム表面の一部または全面に表面自体が改質された薄層の改質層を有している。この改質層は、E S C A法による測定値として、エステル基の炭素原子1個に対し2.2個以上、3.0個以下の酸素原子を有するものである。なおここでいうE S C A法とは軟X線励起光電子分光法の略称であつて、軟X線の照射に

造する最も好ましい方法は、ポリエステル重合体より形成された未延伸のシート、あるいは延伸したシートの段階で低温プラズマ処理し、次いで一回以上の延伸を施し、好ましくはその後熱処理を施すことによつて2軸延伸フィルム化するのである。

ここでいう低温プラズマ処理とは低圧下のガス雰囲気中に高電圧を印加することによつて開始、持続する放電、いわゆるグロー放電にシートをさらし、グロー放電中に生成した電子、イオン、励起原子、励起分子、ラジカル、紫外線などの活性粒子でシートを処理するものである。

本発明におけるガス圧力は 1×10^{-2} Torr から50 Torrが好ましく、ガス圧力が 1×10^{-2} Torr未満になるとシート表面が着色し、延伸によつて表面が劣化するため、逆に接着力が低下する。また50 Torrを超える場合は処理効果が認められない。特に 5×10^{-2} Torr以上5 Torrでは処理効果が著しく、より好ましいガス圧力領域である。

放電を開始、持続させるために印加される高電

圧の周波数は特定されるものではなく、直流、低周波、高周波、マイクロ波などが使用できるが、特に50 KHzから500 KHzの高周波を用いて処理し、作られたフィルムは表面特性の改良効果は著しく、より好ましい周波数である。

低温プラズマ処理する装置、特に電極形状、電極配置などについては特に限定されるものではない。また、工業生産の見地からしてシートを連続的に大気中から低圧の低温プラズマ処理装置内に導入、低温プラズマ処理し、大気中へ導出する、いわゆるエアーツーエア方式で低温プラズマ処理するとともに、かつポリエステル重合体を成形シート化し、低温プラズマ処理、延伸と連続、一貫してフィルムを製造することがより望ましい。

放電を開始、持続させるためのガスは重合性のない無機ガスで、求める改質層が得られるものであれば特に限定されるものではない。このようなガスとしては、 O_2 の混入率が50モル%を超える混合ガスを除く無機ガスあるいは混合ガスで、これらのガスの例として、 H_2 、 He 、 Ne 、 Ar 、 Kr 、

Xe 、 N_2 、空気、 H_2O 、 N_2O 、 CO 、 CO_2 、 NH_3 、 SO_2 などのガス、あるいはこれらの混合ガスなどが挙げられる。なかでも He 、 Ar 、 CO 、 CO_2 、 N_2O 、空気、あるいはこれらを含む混合ガスが特に好ましい。

ポリエステル重合体より成形された未延伸シート、あるいは延伸したシートを低温プラズマ処理すると、該処理シート表面にはBSCA分析法により測定するとエステル基の炭素原子1個に対し3.0個を超える酸素原子、通常4.0個以上の酸素原子が存在している。該処理シートをその後延伸あるいは延伸後熱処理を施して本発明のフィルムとした場合酸素原子の数は2.2個から3.0個の範囲に減少するが、該フィルムの接着性は著しく改良されており、またその経日的な低下は殆ど見られないようになる。

シートを酸素ガスの低温プラズマで処理した場合は、予期に反してシート表面の酸素原子の含有量は少なく、さらに延伸を施すと、2.0から2.1個の範囲に減少し、低温プラズマ処理していないフィルムとほとんど変わりなく、接着性の改善も認

められなかつた。また、2軸延伸フィルムに低温プラズマ処理したフィルム、つまり従来の低温プラズマ処理の方式で表面処理したフィルムの表面は、酸素原子の量が4.0個以上であつた。該フィルムは接着性が著しく改良されているが、接着性の経日的な低下が認められ、特に高温高湿化での保存における低下は著しかつた。

本発明のフィルムの表層部断面をオスミツク酸で染色し、透過型電子顕微鏡で観察すると、改質層のみが染色され、電子顕微鏡における像コントラストを形成するので、改質層の厚さを知ることができる。本発明のフィルム改質層の厚さは500 Å以下が好ましく、下限は電子顕微鏡の解像能力によるが30 Å程度であろう。改質層はフィルム表面に均一に形成されている場合もあり、きれいに形成されていることもある。

なお、本発明のフィルム改質層は必ずしもフィルムの全表面に設けられている必要はなく、用途に応じ、片面、両面、あるいはフィルム表面の端部を除く部分などに適宜設けることができる。

(発明の効果)

本発明のポリエステルフィルムは表層が改質されており、かつ該改質層がBSCA法による測定値として、エステル基の炭素原子1個に対し2.2個以上3.0個以下の酸素原子を有しているため、従来のポリエステルフィルムに較べ著しく接着性に優れ、かつ接着性の経日的劣化が著しく少なく、さらに耐ブロッキング性、滑り性にも優れた表面特性を有している。

このため、本発明のポリエステルフィルムはコンデンサーなどの電気部品、磁気テープ、フロッピーディスクなどの磁気記録用ベースフィルム、ジアゾフィルム、銀塩写真フィルムなどの写真用ベースフィルム、ピールフィルムなどのグラフィックアート用ベースフィルムなどとして優れている。

(特性の測定方法、評価基準)

本発明のフィルムの表面のBSCA測定法、表層の改質層の断面観察法および接着性の評価方法ならび評価基準は次の通りである。

(1) ESCA測定法

国際電気株式会社製のESCAスペクトロメータES-2000型を用い、フィルム表面のエステル基に帰属する炭素1s軌道(C_{1s})スペクトルと酸素1s軌道(O_{1s})スペクトルを測定し、各々のピークの積分強度比をもとにエステル基の炭素原子数と酸素原子数の比を求めた。

(2) 断面観察法

株式会社日立製作所製の透過型電子顕微鏡H-600型を用い、フィルムの表層部断面をオスミック酸染色法によつて観察した。

(3) 接着性

(3)-A アルミニウム蒸着力

ヘルジャ型高真空蒸着装置(日本真空技術株式会社製EBH-6型)を用いて約 1×10^{-5} mmHgの真空度でAを約100nmの厚さに蒸着し、Aを蒸着面にニチバン株式会社製市販セロファン粘着テープを貼合せて90°剥離したあとのA残存付着面積で評価した。

評価判定の基準は次の通り。

Aの残存面積(%) 蒸着指数

100%	5
90%以上100%未満	4
75%以上90%未満	3
50%以上75%未満	2
50%未満	1

指数が3以上ならば実用接着力として十分である。

(3)-B 磁性塗膜の付着力

下記の磁性塗料を塗布した試料の塗布面側にニチバン株式会社製市販セロファン粘着テープを貼合せて、90°剥離したあとの磁性塗膜の残存付着面積で評価した。評価判定は、上のアルミニウム蒸着力と同じ5段階指数によつた。

〔磁性塗料〕

強磁性合金粉末($Fe-Co$)	300重量部
亜鉛粉末(平均粒径 $2\mu m$)	25
セルロースアセテートブチレート	30
ポリイソシアネート化合物	180

(デイスモデューラL-75)

エポキシ樹脂	25重量部
シリコン油	4
レシチン	5
トルエン(溶剤)	200
メチルエチルケトン(溶剤)	200
酢酸エチル(溶剤)	100

(3)-C 印刷インキ接着力

フィルムにセロファン用印刷インキ(東洋インキ株式会社製"CC-ST"白)を、メタリソグラーを用いて、固形分で約3kg/m²になるように塗布し、60°・1分間熱風乾燥し、上のアルミニウム蒸着力テストと同様、セロファン粘着テープ剥離テストを行ない5段階指数による評価を行なつた。

(4) 接着性の経時変化

フィルムを50°、83%RH下の雰囲気にか月間放置後、前述の接着性のテストを行なつた。

〔実施例〕

以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

実施例1

テレフタル酸ジメチルとエチルグリコールを常法によりエステル交換、重縮合せしめ、かつ該反応の過程において析出した触媒の一部を微粒子(内部粒子量0.3重量%)として含むポリエチレンテレフタレート樹脂を285°で熔融押し出し、60°の冷却ドラム上にキャストして無延伸シートとした後、Arガスの低温プラズマで処理した。内部電極方式の低温プラズマ装置を用い、Arガス圧力0.2 Torr、高周波電源周波数110 KHz、一次側出力電圧6KV、シート速度20m/minの条件で該シートの片面を処理した。

次いで該処理シートを常法の逐次二軸延伸法によつて、まず、周速差をもたせた一対のロール間において90°でタテ(長手)方向に3.3倍延伸後、テンターに送り込み、両端をクリップで保持しつつ、95°でヨコ(幅)方向に3.5倍延伸し、同じくテンター内で幅方向に5%弛緩させつつ、218°で5秒間熱処理して、厚み15 μm のポリエチレンテレフタレート2軸配向フィルムを得

た。

このフィルムの表面のBSCA測定および断面観察、さらに接着性ならびにその経時変化の評価を行ない、その結果を第1表に示す。この結果から、エステル基の炭素原子1個に対し2.5の酸素原子を有する本発明のフィルムは接着性(剥離力、磁性塗料接着力、印刷インキ接着力)ならびに経時安定性が優れていることがわかる。

実施例2～7

実施例1において、Arガスプラズマにかえ、 H_2 、 CO_2 、CO、 N_2O 、 NH_3 、空気を用いてシートを低温プラズマ処理し、ポリエチレンテレフタレート2軸配向フィルムを得た。フィルムの製造条件はガスの種類をかえた以外は全て同じである。

これらのフィルム表面のBSCA測定および断面観察、さらに接着性ならびにその経時変化の評価結果を第1表に示す。第1表のごとくエステル基の炭素原子1個に対し2.2個から3.0個の範囲の酸素原子を有する本発明のフィルムはいずれも接着性ならびに経時安定性に優れている。

表のごとくエステル基の炭素原子1個に対し3.0個の酸素原子を有する本発明のフィルムは接着性ならびに経時安定性に優れていた。なお断面観察により観察されたフィルム表面の改質層は部分的に亀裂が見られ、きれぎれに形成されていた。

比較例1～3

実施例1で用いたポリエチレンテレフタレート樹脂を比較例1では低温プラズマ処理することなく、実施例1と同様に逐次二軸延伸法によつて、ポリエチレンテレフタレート2軸延伸フィルムを作製した。

比較例2では、 O_2 ガスを用い実施例1と同様に低温プラズマ処理し、次いで逐次二軸延伸法によつてポリエチレンテレフタレート2軸延伸フィルムを作製した。

比較例3は比較例1の2軸延伸フィルムを実施例1と同様、かつ同一条件で低温プラズマ処理し、作製したフィルムである。

これらフィルムの評価結果を第1表に示す。

比較例1および2のフィルムはいずれも接着性

実施例8

テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールを常法によりエステル交換、重縮合せしめ、内部粒子および外部粒子ともに含まないポリエチレンテレフタレート樹脂を製造した。

該樹脂を285℃で溶融押出し、60℃の冷却ドラム上にキャストして無延伸シートとした後、該シートの片面を低温プラズマで処理した。ガス、圧力、一次側出力電圧および処理速度を除いては実施例と同一装置を用い同一条件で低温プラズマ処理した。本実施例では、Ar-CO₂混合ガス(Ar:CO₂=90:10モル%), 圧力0.05 Torr, 一次側出力電圧6.5 kVおよび処理速度15 m/minで低温プラズマ処理した。

該低温プラズマ処理シートを次いで実施例1と同様に逐次二軸延伸し、15μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。なお該フィルムの製造は低温プラズマ処理を含め、全工程を連続して行なつた。

このフィルムの評価結果を第1表に示す。第1

に問題がある。なお比較例2のフィルムは低温プラズマ処理されたシート表面は2.6個の酸素原子を含有していたが、延伸し2軸延伸フィルムとなつたフィルム表面の酸素原子は2.1個に減少していた。

比較例3の従来の低温プラズマ処理フィルムはフィルム表面の酸素原子含有量が4.3個と著しく大きく、かつ初期接着力は著しく改良されていた。然し本フィルムは接着力の経日低下が著しく、問題である。

	低温 プラズマ ガス	エ子素 スー原子 テ個子 ルにの 基対個 炭す数 素る(個 原酸)	改質 層の 厚さ (Å)	初期接着力			経日後の接着力		
				Al 蒸 着 力	磁 性 塗 膜 接 着 力	印 刷 イン キ 接 着 力	Al 蒸 着 力	磁 性 塗 膜 接 着 力	印 刷 イン キ 接 着 力
実施例 1	Ar	2.5	130	5	5	5	5	5	5
2	N ₂	2.2	30	5	5	5	5	4	5
3	CO ₂	2.2	70	5	5	5	5	4	5
4	CO	2.3	100	5	5	5	5	5	5
5	N ₂ O	2.3	170	5	5	5	5	4	5
6	NH ₃	2.4	170	5	4	5	5	4	5
7	空 気	2.2	130	5	4	5	5	4	5
8	Ar-CO ₂	3.0	500	5	4	4	5	4	4
比較例 1		2.1	0	1	1	1	1	1	1
2	O ₂	2.1	30	1	1	1	1	1	1
3	Ar	4.3	1,500	5	5	5	4	2	3

手続補正書

60.2.8

昭和 年 月 日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59 年 特許願 第96356号

2. 発明の名称

ポリエステルフィルム

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

名 称 (315) 東レ株式会社

代表取締役社長 伊 藤 昌 壽



4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第4頁第14行の「フィルム」を「フィルム」と補正する。

(2) 同書同頁第16行の「有している。」を「有していることにある。」と補正する。

(3) 同書第5頁第14行の「改迫」を「改善」と補正する。

(4) 同書第6頁第13行及び14行の「 1×10^{-2} 」をそれぞれ「 1×10^{-3} 」と補正する。

(5) 同書同頁第18行の「 5×10^{-2} 」を「 5×10^{-3} 」と補正する。